

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63232850 A**

(43) Date of publication of application: **28.09.88**

(51) Int. Cl

**B01J 23/86**

**B01J 37/02**

(21) Application number: **62115991**

(22) Date of filing: **14.05.87**

(30) Priority: **28.11.86 JP 36128203**

(71) Applicant: **NISSHIN STEEL CO LTD**

(72) Inventor: **ANDO ATSUSHI  
HATTORI YASUNORI  
UCHIDA YUKIO  
HIROSE YUSUKE**

**(54) BASE MATERIAL FOR CATALYTIC CONVERTER**

**(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To make rolling workability good by forming  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> whisker on a plate Al layer provided on the surface of stainless steel contg. Ti and thereafter applying (R)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thereon to form an alumina carrier.

**CONSTITUTION:** Ti-contg. stainless steel consisting of 3W25wt.% Cr,  $\leq$ 0.08wt.% C,  $<1$ wt.% Al,  $\leq$ 0.8wt.%

Mn,  $\leq$ 0.8wt.% Si, 0.05W0.5wt.% Ti and the balance Fe with inevitable impurities is manufactured. Al plating is performed on the surface of this stainless steel by means of vapor deposition plating or electroplating and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> whisker is formed on the plated Al layer simultaneously with vapor deposition plating or by heat-treatment after plating and thereafter a base material for a catalytic converter is formed by applying (R)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thereon.

**COPYRIGHT:** (C)1988,JPO&Japio

**BEST AVAILABLE COPY**

訂正有り  
⑩日本国特許庁 (JP)  
⑪特許出願公開

⑫公開特許公報 (A) 昭63-232850

⑬Int.Cl.  
B 01 J 23/86  
37/02

識別記号  
301

庁内整理番号  
A-7918-4G  
L-7158-4G

⑭公開 昭和63年(1988)9月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑮発明の名称 触媒コンバータ用基体

⑯特願 昭62-115991

⑰出願 昭62(1987)5月14日

優先権主張 ⑮昭61(1986)11月28日 ⑯日本(JP) ⑰特願 昭61-282038

⑱発明者 安藤 敦司 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社阪神研究所内

⑲発明者 服部 保徳 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社阪神研究所内

⑳発明者 内田 幸夫 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社阪神研究所内

㉑発明者 広瀬 祐輔 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社阪神研究所内

㉒出願人 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

㉓代理人 弁理士 松井 政広 外1名

明細書

1. 発明の名称

触媒コンバータ用基体

2. 特許請求の範囲

(1) ステンレス鋼ファイルをフレームとし、該フレームの少なくとも片面に触媒を担持するためのアルミナが被覆されている触媒コンバータ用基体であって、上記ステンレス鋼がCr: 3~25重量% (以下%)、C: 0.08%以下、Ti: 0.05~0.5%、Al: 1%未満、Mn: 0.8%以下、Si: 0.8%以下、残部が鉄および不可避的不純物からなるTi含有ステンレス鋼であり、該ステンレス鋼表面に蒸着めっき又は電気めっきによりAl2O3めっきを施し、該蒸着めっきと同時にまたはめっき後の加熱処理によりAl2O3をコーティングして上記アルミナ担持体を形成したことを特徴とする触媒コンバータ用基体。

(2) 上記ステンレス鋼のファイルを用い、該ファイル表面にAl2O3蒸着めっき又はAl2O3電気めっきを

施した後にコルゲート加工し、加熱処理して上記ウイスカーを生成させた特許請求の範囲第1項の基体。

(3) 上記ステンレス鋼ファイルの板厚が2.5~9.0 μmである特許請求の範囲第1項の基体。

(4) 上記ステンレス鋼の鋼板を用い、該鋼板にAl2O3蒸着めっきまたはAl2O3電気めっきを施した後に、該鋼板を圧延してファイルとし、コルゲート加工後、加熱処理して上記ウイスカーを生成させた特許請求の範囲第1項の基体。

(5) 上記ステンレス鋼ファイルに施されるめっき層の膜厚および上記ステンレス鋼板にAl2O3蒸着めっき又はAl2O3電気めっきを施して圧延しファイルにした後のめっき層の膜厚が0.5~8.0 μmである特許請求の範囲第2項または第4項の基体。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【技術分野】

本発明は、主に自動車等の排気ガス経路に設置され、排気ガス中の各種酸化物を分解して浄化するため用いる触媒コンバータの基体に関する。

## 【従来技術と問題点】

現在、排気ガスの浄化を目的として自動車の排気ガス経路にモノリシス型の触媒コンバータが使用されている。該コンバータは一般に800℃～約1200℃に及ぶ高温の腐食性ガスに曝されるので高温下での耐酸化性を有する必要があり、触媒担体を保持するフレームにはハニカム状のセラミックスが従来用いられている。しかし、セラミックス型フレームには次の問題がある。

- a. 热伝導度が小さいので、温度が上り難く、運転開始時の排気ガス浄化が期待できない。
- b. 热衝撃や機械振動に弱い。
- c. 金属との熱膨張差が大きいので、コンバータシェルへの固定が難しい。

上記セラミック製コンバータの欠点を解消する

ため上記A<sub>1</sub>含有ステンレス鋼を予めCO<sub>2</sub>雰囲気等で加熱処理する方法(特開昭57-71898)、あるいはステンレス鋼の成分にCr、Mn等を添加し機械的強度や高温クリープ特性を改善する方法(特開昭56-121841、同58-177437)等が知られている。

ところが、ステンレス鋼を用いて触媒コンバータのフレームを形成する上記従来方法は、何れも高A<sub>1</sub>含有ステンレス鋼を用い、ステンレス鋼の加熱処理により鋼中のA<sub>1</sub>を利用して鋼表面にα-A<sub>1</sub>O<sub>3</sub>を生成させるものであり、製造工程が複雑である。またA<sub>1</sub>含有量が3～8%程度に及ぶため圧延性に劣り、板厚50μm程度のファイルを製造するのが困難である。更に、鋼中のA<sub>1</sub>を利用するためα-A<sub>1</sub>O<sub>3</sub>の生成が不充分になり易い問題がある。

ステンレス鋼を用いる上記従来方法の問題を回避するため、チタン含有低炭素鋼を用いて上記メタリックフレームを製造する方法も知られている。その一例は、0.01～1.0%のTiを含有する

ため、最近、触媒担体のフレーム材として板厚50μm程度の耐熱性ステンレス鋼ファイル(箔)を用いることが検討され、欧米では既に実用化されている。ステンレス鋼は高温での耐酸化性に優れることから、ステンレス鋼の箔をコルゲート加工してハニカム状のフレームを形成し、該フレームに触媒の担持体となるγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をコーティングして、乾燥焼結した後、触媒コーティングを施し、メタリックフレームコンバータを製造している。ところが上記ステンレス製のフレームは触媒担体となるアルミナとの密着性が必ずしも充分ではなく、その為、種々の改良が試みられている。その一例として、Alを3～8%含有するAl含有ステンレス鋼を用い、該ステンレス鋼の箔を焼なまし後にコルゲート加工し、成形後、更に熱処理して鋼中のAlを利用してステンレス鋼表面にα-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ウイスカーを生成させ、該針状結晶の上にγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をコーティングする方法が知られている(特開昭56-30728)。この他、α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ウイスカーの生成を促進する

低炭素鋼を用い、該炭素鋼の表面に溶融Alをめっきを施した後に冷間圧延してファイルを形成する方法である(特開昭81-568、特公表80-501785)。この方法は、高価なステンレス鋼に代えて経済的に有利な低炭素鋼を用い、圧延性および耐高溫酸化性を高めるために該鋼にTiを添加し、更に鋼表面に溶融Alをめっきを被覆し、加熱処理することにより上記ウイスカーを生成させるものであり、上記高A<sub>1</sub>含有ステンレス鋼を用いる方法に比べ、製造工程が簡略であり、経済的に有利であるが、Tiが添加されているものの母材が低炭素鋼であるので依然として製品の耐熱性に劣り、800℃以上の高温下での使用には信頼性が乏しい。しかも溶融めっき層に硬質で脆い合金層(Fe-Al、Fe-Al-Si)が形成されるため、めっき後の圧延時にめっき層が剥離し易い重大な問題がある。

## 【問題点の解決に係る知見】

本発明者は、Ti含有低炭素鋼に比べステンレス鋼は高温での耐酸化性が格段に優れることか

ら、ステンレス鋼を用いたメタルフレームの改良を試み、A<sub>1</sub>を源として鋼中の含有A<sub>1</sub>を利用する従来の方法とは異なり、ステンレス鋼表面に蒸着めっき又は電気めっきによりA<sub>1</sub>めっきを施し、該A<sub>1</sub>めっき層の加熱処理により上記ウイスカーカーを形成すれば、高溫での耐酸化性に優れ、かつ圧延および成形加工時にもめっき層の剥離を生じない優れた加工性を有するメタリックフレームを製造できることを見出した。

更に、ステンレス鋼にめっき層を形成する方法においては、めっき方法が重要であり、溶融めっきによりA<sub>1</sub>めっきを施す場合にはめっきが発生し易く、しかも薄くて均一なめっき層を得ることが難しい。他方、蒸着めっき成いは電気めっきによりA<sub>1</sub>めっきを施せば母材との密着性に優れ均一なめっき層を得ることができ、良好なアルミナウイスカーカーを形成できることを見出した。

#### 【発明の構成】

本発明によれば、ステンレス鋼ファイルをフレームとし、該フレームの少なくとも片面に触媒

有することによって特徴づけられ、MnおよびSiは通常のステンレス鋼に含有される範囲の含有量であり、残部が該および不可避的不純物からなるものを言う。

T<sub>1</sub>を含有しないステンレス鋼の場合、A<sub>1</sub>めっき層から鋼中に拡散したA<sub>1</sub>が鋼中の炭素、窒素と結合し、めっき層と母材の界面付近でボイドを形成するため、これがめっき層の剥離原因となる。従って、T<sub>1</sub>は鋼中の全ての炭素、窒素と結合するのに充分な量が必要とされる。更に本発明においては、A<sub>1</sub>めっき層のA<sub>1</sub>を鋼中にスムーズに拡散させ、かつ鋼組織を活性化し圧延性を向上させる作用を果たすものであり、この観点からT<sub>1</sub>量は、0.05~0.5%が好ましい。

T<sub>1</sub>量が0.05%より少ないと、鋼中の全ての炭素、窒素がT<sub>1</sub>と充分に結合されない。またT<sub>1</sub>含有量が0.5%以上になんしても鋼中のフリーライフ<sub>1</sub>量が増加するだけであり、上記効果はそれ以上向上しない。

C<sub>r</sub>の含有量は3~25%を必要とし、好まし

を担持するためのアルミナが被覆されている触媒コンバータ用基体であって、上記ステンレス鋼がC<sub>r</sub>:3~25重量% (以下%)、C:0.08%以下、T<sub>1</sub>:0.05~0.5%，A<sub>2</sub>:1%未満、Mn:0.8%以下、Si:0.8%以下、残部が鉄および不可避的不純物からなるT<sub>1</sub>含有ステンレス鋼であり、該ステンレス鋼表面に蒸着めっきまたは電気めっきによりA<sub>1</sub>めっきを施し、該蒸着めっきの場合にはめっきと同時にめっき後に加熱処理を施し、該電気めっきの場合にはめっき後に加熱処理を施してA<sub>1</sub>めっき層に $\alpha$ -A<sub>1</sub><sub>2</sub>O<sub>3</sub>ウイスカーカーを生成させた後に $\alpha$ -A<sub>1</sub><sub>2</sub>O<sub>3</sub>をコーティングして上記アルミナ担持体を形成したことを特徴とする触媒コンバータ用基体が提供される。

本発明に係るメタリックフレームの製造工程の一例を第1図に示す。

本発明のメタリックフレームにはT<sub>1</sub>含有ステンレス鋼が用いられる。該T<sub>1</sub>含有ステンレス鋼とは、C<sub>r</sub>:3~25%、C:0.08%以下、A<sub>2</sub>:1%未満、T<sub>1</sub>:0.05~0.5%を含

くは、11~20%である。3%未満のC<sub>r</sub>含有量では母材の耐高溫酸化性に劣る。ステンレス鋼は一般には1%以上のC<sub>r</sub>を含有するものであるが、本発明においては3%以上のC<sub>r</sub>が含有されていれば、Fe、Cr、A<sub>1</sub>の複合酸化物を形成し、最少限必要な耐高溫酸化性を得ることができるので3%以上のC<sub>r</sub>を含有するものをステンレス鋼の範囲に含むものとする。C<sub>r</sub>含有量が25%を越えても母材の耐酸化性を顕著に向上させる効果は認められず、C<sub>r</sub>が高価な金属であることを考慮すると経済的にもC<sub>r</sub>含有量は25%以下であることが好ましい。

本発明はステンレス鋼を用いる方法において、従来と異なり、鋼中のA<sub>1</sub>を利用して $\alpha$ -A<sub>1</sub><sub>2</sub>O<sub>3</sub>ウイスカーカーを生成させるものではないので、高A<sub>1</sub>含有ステンレス鋼を用いる必要が無い。本発明においては、A<sub>1</sub>を含有しないもの成いはA<sub>1</sub>量が1%未満のステンレス鋼を用いる。この結果、板厚50μ程度の冷延ファイルの製造が容易である。A<sub>1</sub>量が1%を越えると、A<sub>1</sub>

量の増加と共に母材が硬くなり、圧延が困難になるので好ましくない。

Mn, Siの含有量は通常のステンレス鋼に含まれる範囲であり、一般的には、Mn: 0.8%以下、Si: 0.8%以下である。

尚、Mn, Si, Niの含有量は本発明において本質的なものではない。

その他、上記ステンレス鋼には不可避的不純物として、P, S等が含まれるが、これらは通常の認入量以下であれば支障ない。尚、母材の機械的性質を考慮すると、これらの元素は少ない程好ましい。

上記ステンレス鋼の両面あるいは片面に、蒸着めっき或いは電気めっきによりA<sub>2</sub>めっきが施される。該めっき処理の際、ステンレス鋼は予め板厚50μm程度のファイルに圧延したもの用いても良く、あるいは板厚0.1～0.3mm程度の鋼板にめっき処理を施した後、上記ファイルの板厚まで圧延しても良い。

該めっき層は上記α-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ウイスカーや

する。

蒸着めっきの原理は、めっき金属の蒸気を真空蒸着室中で鋼帯表面に付着、凝縮させてめっき層を形成するものであり、溶融めっきに見られる不都合な合金層を生じることが無く、密着性に優れためっき層を得ることができる。また蒸着めっきは板厚50μm程度の極薄な鋼帯に対しても良好なめっき層を形成することが可能である。一方、溶融めっきは融点以上に加熱しためっき浴中に鋼帯を通させるため、極薄の鋼帯は著しい熱亜を生じ易く、通常0.25mm以上の板厚を有する鋼帯に限られる。またA<sub>2</sub>溶融めっきによりステンレス鋼板にA<sub>2</sub>めっきを施す場合、溶融A<sub>2</sub>とステンレス鋼板とのぬれ性が悪く点状の不めっきが発生し易い。蒸着めっきの場合には、ステンレス鋼板にも密着性の良いA<sub>2</sub>めっきを施すことが出来る。更に、蒸着めっきは溶めっきが可能であり、蒸着時の熱を利用して蒸着工程においてA<sub>2</sub>めっき層に直ちにα-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被膜を形成することもできる。

形成するためのものであり、從って該めっき層の膜厚は鋼表面に均一な上記ウイスカーガが形成される程度であれば良い。具体的には、ファイル状のステンレス鋼を用いる場合、該めっき層の膜厚は0.5～8.0μmが最適であり、また、板厚0.1～0.3mm程度の鋼板を用いる場合にも圧延後のファイルのめっき層の膜厚が0.5～8.0μmであることが好ましい。めっき層の膜厚が0.5μmより薄い場合、上記ウイスカーガの生成が不充分な部分を生じ、また該めっき層の膜厚が8.0μmより厚い場合、上記ウイスカーガを生成させるためには長時間の加熱処理あるいはより高温での処理が必要になる。從って、めっき層の膜厚は0.5～8.0μmが好適である。

上記A<sub>2</sub>めっき層は蒸着めっき、或いは電気めっきにより形成される。溶融めっきによる場合には前述のようにめっき層界面付近に脆弱な合金層が生じるので避けることが出来ない。該合金層はめっき層の剥離原因となり易く、また上記α-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ウイスカーガの生成形態を不均一に

上記蒸着めっきに代えて電気めっきによりA<sub>2</sub>めっきを形成しても良い。電気めっきにより形成されるめっき層は蒸着めっきによる場合と同様に、溶融めっきに見られるような合金層が生せず、良好なめっき層を得ることが出来る。

上記蒸着めっき又は電気めっきによりA<sub>2</sub>めっきしたステンレス鋼ファイルはコルゲート加工によりハニカム状の構造体に加工され、引抜きキャニング工程を経て、コンバータフレームの形状に加工される。

上記加工処理の後、大気中での加熱処理によりA<sub>2</sub>めっき層にα-A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ウイスカーガが形成される(第2図(a)参照)。該熱処理は大気中での加熱で良く、具体的な熱処理条件はステンレス鋼の鋼種およびめっき層の膜厚により多少異なるが、通常、800～1100℃、5分～50時間であれば良い。

板厚0.1～0.3mmのステンレス鋼板に上記A<sub>2</sub>めっきを施した場合には、該鋼板を圧延して板厚2.5～9.0μm、めっき層の厚さ0.5～8.0μm

にした後、上記コルゲート加工および熱処理を施す。

高A<sub>1</sub>含有ステンレス鋼を用い、めっき層を形成せずに上記ウイスカーを形成する従来方法においては、大気中での加熱によっては満足なウイスカーを形成することが出来ない。この為、酸素分圧を0.75 Torr以下とした不活性ガス雰囲気中、或いは炭酸ガス雰囲気中で加熱している。

本発明においては、上記従来方法で不可欠とする雰囲気調整の必要が無く、大気中での加熱で良く、これにより良好なウイスカーを形成することができる。

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ウイスカーの生成させる加熱温度と時間はA<sub>1</sub>めっき層の膜厚によって異なり、前述の如く、めっき層の膜厚が0.5~8.0 μmであれば800~1100°C、5分~50時間で上記ウイスカーが生成される。なお、めっき層の膜厚の薄い方が微細かつ針状のウイスカーを短時間で形成する傾向を有するが、膜厚が厚くても上記範囲内であれば加熱温度を高くすることにより針状のウイ

尚、第2図中 10はステンレス鋼ファイル、11は $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ウイスカー、12は $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、13は金属触媒である。

#### 【発明の効果】

本発明の触媒コンバータ用基体は次の利点を有する。

a. 原材として通常のTi含有ステンレス鋼を用いるのでファイルを製造するのが容易である。ステンレス鋼を用いる従来の方法は高A<sub>1</sub>含有ステンレス鋼に限られるので板厚50μm程度のファイルまで圧延するのが困難である。また低炭素鋼を用いるものは高温下での耐酸化性に劣り800°C以上の温度領域での長期間の使用に耐えない。

b. 溶着めっき或いは電気めっきによりA<sub>1</sub>めっきを形成するので、溶融めっきに発生するめっき界面付近での脆弱な合金層を生じることがなく、めっき処理後の圧延加工によってもめっき層が剥離せず、圧延加工性が良い。従って上記ウイスカーが鋼表面に均一に形成される

スカーを短時間で形成できる。

上記加熱処理により鋼表面に化学的に安定な $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成される一方、めっき層のA<sub>1</sub>が鋼中に拡散し固溶するのでステンレス鋼ファイルの耐熱性が向上する。

上記加熱処理(ウイスカー処理)の後、触媒基体となる $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が上記ウイスカー上にコーティングされる(第2図(b)参照)。

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のコーティングは通常の方法によって行なえば良く、例えば、該コーティング用アルミナゾルを上記ファイル上に塗布し、乾燥後、大気中で500~800°Cに加熱して焼成させることにより形成される。 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜厚は通常1~10μmである。 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の密着性は $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ウイスカーの形態に依存しており、微細かつ針状のウイスカーである程密着性が良い。上記 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の上に更に白金、ロジウム等の金属触媒がコーティングされ(第2図(c))、最終的に触媒コンバータ用基体が形成される。

結果 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コーティング層の密着性に優れる。

c. 大気中での加熱によりA<sub>1</sub>めっき層に化学的に安定な $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ウイスカーが容易に形成される。高A<sub>1</sub>含有ステンレス鋼を用いる従来の方法においては、大気中での加熱によっては満足なウイスカーを形成することが出来ない。この為、酸素分圧を0.75 Torr以下とした不活性ガス雰囲気中、或いは炭酸ガス雰囲気中で加熱している。この点、本発明においては、上記従来方法で不可欠とする雰囲気調整の必要が無く、大気中での加熱で良く、これにより良好なウイスカーを形成することができる利点を有する。

d. 上記ウイスカー処理時に鋼中にA<sub>1</sub>が拡散固溶するのでステンレス鋼ファイルの耐熱性が一層向上する。従来の溶融めっきを行なう方法においてはステンレス鋼に代えて低炭素鋼を用いているのでA<sub>1</sub>めっき層から鋼中にA<sub>1</sub>が拡散しても耐熱性に限界がある。

## 【実施例および比較例】

## 実施例 1

第1表に示す成分のステンレス鋼ファイル（板厚50μm）を用い、常法に従って脱脂および酸洗を行なった後、第2表の着条件に従い該ステンレス鋼表面の両面にA1を蒸着めうきを施した。

引続き、該A1めうきファイルを大気中で10分～10時間、800℃に加熱し、ウイスカーレを生成させた。該ウイスカーレ処理時における鋼中へのA1の拡散状態を調べたところ第3図(a)、(b)の結果が得られた。同図(a)はめうき膜厚3μmの試料を大気中で800℃に加熱した時の鋼中へのA1の拡散挙動を示している。同図(a)に示されるように、800℃、3時間の加熱処理後の鋼中の平均A1含有量は化学分析結果より約3%であることが確認された。該A1の拡散深さは加熱温度、保持時間に比例し、算出した拡散係数は $2.17 \times 10^{-10} (\text{cm}^2/\text{s})$ であった。また同図(b)はめうき膜厚3μmの試料を大気中で800℃、1～3時間加熱保持した後の試料の厚み方向のA1の濃度

また同試料について表面に2μmの基盤目カットを入れた後にテープ剥離による試験を行ない、コーティング層の密着性を調べた。この結果を第7図に示す。尚、第7図中剥離度は全コーティング層（ $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ ）面積に占める剥離面積の割合により表わす。第6図に示されるように本実施例の試料はA1めうきステンレス鋼表面に形成された $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ ウイスカーレを介して $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ コーティング層が付着しており、該ウイスカーレが該コーティング層中に突出し強固な結合をなしている。この為、第7図に示すように該コーティング層はA1めうきステンレス鋼と極めて高い密着性を有することが確認された。

分布を示している。同図(b)により800℃、3時間の加熱処理で該A1めうきファイル内部のA1濃度はほぼ均一になることが確認できる。

次に、めうき膜厚1μm、3μm、7μmの試料を800℃、10時間加熱処理した後のめうき層表面の走査電子顕微鏡写真を第4図(a)、(b)、

(c)に示す。また同図(b)と同一条件で作成した試料についてめうき層のX線回折チャートを第5図に示す。第4図(a)～(c)に示されるように該A1めうきステンレス鋼表面には緻密な針状結晶が形成されており、加熱処理条件が同一であれば、めうき膜厚の薄いほうがウイスカーレの成長が速いことが確認された。また、該ウイスカーレは第5図のチャートから $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ であることが確認された。

めうき膜厚3μm、800℃、10時間の加熱処理によりウイスカーレを形成した試料について、更に第3表に示す条件下で $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ をコーティングした。該コーティング処理した試料について表面部分の走査電子顕微鏡写真を第6図に示す。

第1表 試料成分 (重量%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti
0.028	0.48	0.23	0.007	0.008	17.5	0.33

第2表 A1蒸着条件

基板温度	: 200℃	板厚	: 50μm
着速度	: 1～10μm/分	真空度	: 約 $1 \times 10^{-5}$ Torr

第3表  $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ コーティング条件

分散液	: ベーマイト系アルミナ分散水溶液
コーティング方法	: 滾轉-引上げ、引上げ速度: 約2mm/sec
乾燥	: 大気中 120℃, 1時間
焼結	: 大気中 500～800℃, 3時間

## 実施例 2

Cr含有量を2.5~25.8%の範囲で種々変化させたステンレス鋼ファイル(板厚50μm)をめっき母材とした。尚、Cr以外の鋼中成分(%)は  
 C: 0.020~0.035, Si: 0.047~0.57  
 Mn: 0.18~0.38, P: 0.005~0.018  
 S: 0.008~0.018, Al: 0.08~0.20  
 Ti: 0.14~0.42

である。

該ステンレス鋼ファイルを第2表と同様の蒸着条件にてAlめっきを施した後、1000°C、5時間のウイスカーハードeningを行ない、第3表の条件にて $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ をコーティングした。

上記試料についてウイスカーハードeningおよび $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の密着性を夫々試験した。

上記ステンレス鋼ファイルに蒸着Alめっきを施した後、大気中で1100°C、1時間加熱し30分空冷する加熱冷却サイクルを1サイクルとし、これを100サイクル繰返した後における酸化增量を測定し、これにより耐熱性を評価した。

第4表

No.	Cr含有量 重量%	Alめっき 板厚μm	ウイスカーハード の密着性	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の密着性	耐熱性 の密着性	参考
1	2.5	0.3	X	X	X	本発明外
2	~	1.5	O	O	X	~
3	~	7.5	O	O	X	~
4	~	8.5	△	△	X	~
5	4.5	0.3	△	△	O	本発明
6	~	1.5	O	O	O	~
7	~	7.5	O	O	O	~
8	~	8.5	△	△	O	~
9	17.0	0.3	△	△	O	~
10	~	1.5	O	O	O	~
11	~	7.5	O	O	O	~
12	~	8.5	△	△	O	~
13	25.8	0.3	△	△	O	本発明外
14	~	1.5	O	O	O	~
15	~	7.5	O	O	O	~
16	~	8.5	△	△	O	~
比較例1		なし	生成せず	X		本発明外
2		~	~	X		~

第4表にこれらの結果を総じて示す。尚、評価基準は次の通りである。

## ウイスカーハードening

X: ウイスカーハードening不均一

△: ウイスカーハードening粗大

O: ウイスカーハードening均一かつ微細

テープ剥離試験による $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の密着性

X: 剥離度 15%以上

△: 剥離度 10~15%未満

O: 剥離度 10%未満

## 耐熱性

X: 酸化增量 1mg/cm<sup>2</sup>以上

O: 酸化增量 1mg/cm<sup>2</sup>未満

本表から、Cr含有量2.5%以下の試料(No. 1~4)は基体自体の耐熱性に問題のあることが判る。尚、Cr含有量が25.8%のものは(No. 13~16)上記コーティング層の密着性耐熱性及び基体の耐熱性の何れも熱処理コンバータ用基体として満足すべき性質を具えているが、その程度は、Cr含有量が4.5~17.0%のものと同等であり、從ってCr含有量は上記範囲内で十分であることが判る。

また、本表から、Alめっき膜を施すことにより、従来のものより密着性の良い $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 膜が形成されることが判る。後述する比較例1、2に示す試料の剥離度は何れも15%以上であるのに対し、本発明に係る試料の剥離度は何れも15%未満であり、とくに、Alめっき膜の膜厚が1.5~7.5μmのものの剥離度は全て10%未満であり、上記コーティング層の密着性が大幅に向上している。

## 実施例 3

次の組成からなる板厚0.2 mmのステンレス鋼板の片面に12 μm厚の蒸着Aをめっきを施した。C: 0.010%, Si: 0.35%, Mn: 0.31%, P: 0.012%, S: 0.014%, Cr: 13.8%, Ti: 0.24%、残部がFe及び不可避的不純物等、蒸着条件は次々次の通りである。

基板温度: 200 °C、真空度: 約  $1 \times 10^{-5}$  Torr  
蒸着速度: 20 μm/min

上記条件下で作成した蒸着Aをめっき鋼板を圧下率75%で冷間圧延して、板厚50 μm、めっき膜厚3 μmのAをめっきステンレス鋼ファイルを形成した。更に該Aをめっきファイルを大気中で900 °C、10時間加熱してウイスカーを生成させ、第3表に示す条件下で該ウイスカーの上に  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をコーティングした。

上記製造工程により得られた基体は実施例2に示した評価基準に照らし、ウイスカー形成、  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の密着性、耐熱性を何れも満足するものであった。

上記電気めっきにより得られた本発明に係る熱電コンバータ用基体は蒸着Aをめっきにより得られる本発明の他の基体と同様に第4表に示す各種試験で良好な結果を示した。

## 比較例1、2

次表に示す成分の高Aを含有ステンレス鋼を用い、実施例1と同様に大気中で900 °C、10時間加熱しウイスカー処理を施した。この結果を第8図(a), (b)に示す。同図から明らかにAをめっき膜のない比較例1、2は何れも実施例1と同様の大気中での加熱処理によっては上記ウイスカーを形成することが出来ない。尚、比較例2の試料はCO<sub>2</sub>ガス中、900 °C、10分の加熱によっても上記ウイスカーが形成されず、その後更に大気中で875 °C、16時間加熱することにより始めてウイスカーが形成された。但し、比較例1の試料は上記何れの加熱条件によってもウイスカーが形成されなかった。

更に比較例1、2について上記加熱処理後、  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コーティングを施した。比較例1

## 実施例 4

第1表に示す成分のステンレス鋼ファイル(板厚50 μm)を用い、常法により脱脂および酸洗などのめっき前処理を施した後、乾燥して直ちに予め不活性ガス(アセチレン)に保持しておいためっき浴(浴温20 °C)に浸没してAを電気めっきを施した。尚、めっき浴は、塩化アルミニウム(A2C2)67モル%とアルキルビリジニウムハロゲン化物(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N-R-C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)33モル%からなる溶融塩浴にベンゼンを80vol%になるように添加したもの用いた。めっきは、該ステンレス鋼ファイルを陽極、A2板(純度99.99重量%)を陰極として用い、電気密度3 A/dm<sup>2</sup>の直流を約5分間通電して行ない、該ステンレス鋼ファイルの両面に約3 μm厚さのAをめっきを施した。

引続き、該Aをめっきファイルを大気中で10時間、900 °Cに加熱し、ウイスカーを生成させ、更に、第3表に示す条件下で  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をコーティングした。

に係る試料の表面付近の部分拡大写真を第9図に示す。又、これら試料について上記コーティング層の剥離試験を行なった。この結果を第4表に示す。また比較例1の結果を第7図に示す。第9図に示されるように該試料には上記ウイスカーが形成されておらず、  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層とめっき層との境界は平坦面である。この為、第7図に示されるように比較例1の  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層は剥離し易く、密着性が劣る。同様に比較例2も第4表に示すように密着性が劣る。

第5表 (板厚: 50 μm, 重量%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	solAl
比較例1	0.018	0.35	0.30	0.012	0.004	18.2	3.05
比較例2	0.032	0.58	0.23	0.008	0.005	20.6	4.38

## 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係るノタリックフレームの製造工程の一例を示すフローチャート、第2図(a)、(b)、(c)はウイスカーツ表面の模式的な説明図、第3図(a)、(b)は実施例1におけるAと試験状態を示すグラフ、第4図(a)、(b)、(c)は実施例1の試料についてめっき層の表面組織を示す電子顕微鏡写真、第5図は同試料のX線回折チャート、第6図は同試料の表面部分の断面組織を示す電子顕微鏡写真、第7図は剥離試験の結果を示すグラフ、第8図(a)、(b)は比較例の試料についてめっき層表面の組織を示す電子顕微鏡写真、第9図は同試料の表面部分の断面組織を示す電子顕微鏡写真である。

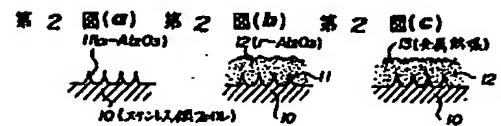
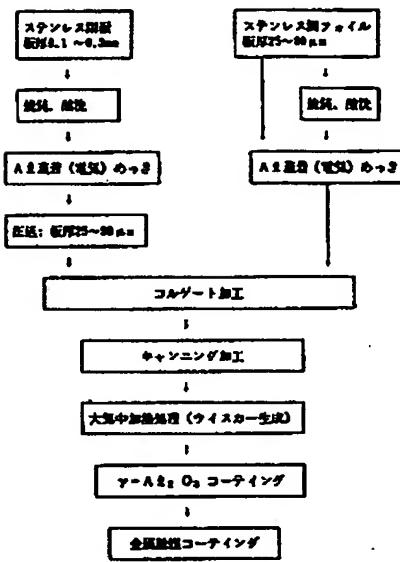
図面中、10-ステンレス鋼箔

11-α-Au O ウイスカー

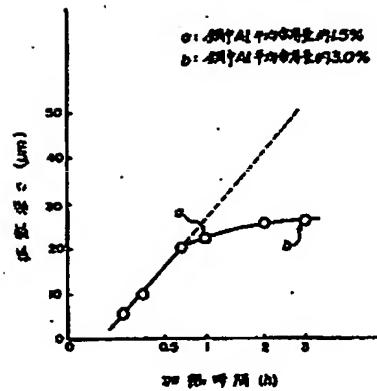
12-γ-Au O

13は金属触媒である。

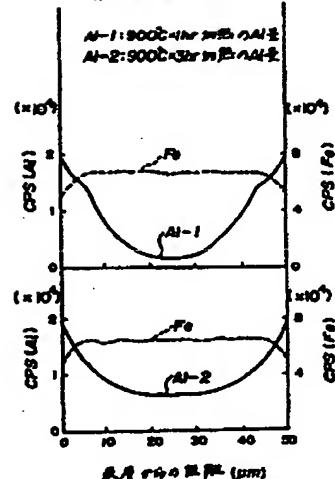
## 第1図



第3図(a)



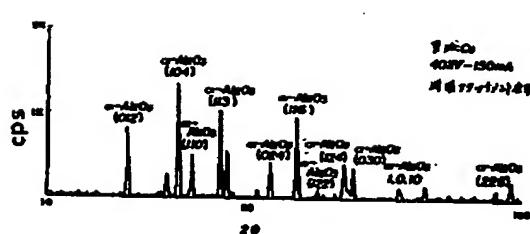
第3図(b)



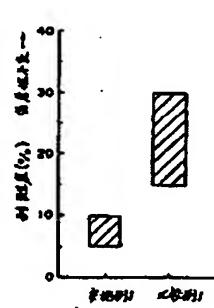
### 第 4 図



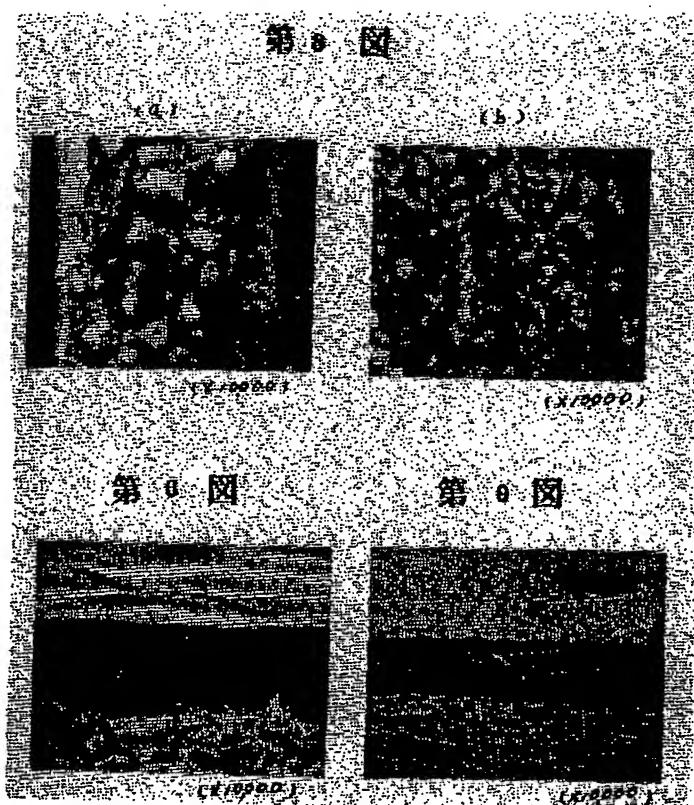
### 第 5 図



### 第 7 図



### 第三圖



### 第 8 図

### 第 9 図

## 手続補正書

昭和62年 8月6日

特許庁長官 小川邦夫署

## 1. 事件の表示

昭和62年 特許第115991号

## 2. 発明の名称

触媒コンバータ用基体

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (458) 日新製鋼株式会社

## 4. 代理人 (〒164)

住所 東京都中野区本町1丁目31番4号

シティーハイムコスモ1003号室

氏名 弁理士 7119 松井政広

## 5. 補正指令の日付 自発

## 6. 補正により増加する発明の数 なし

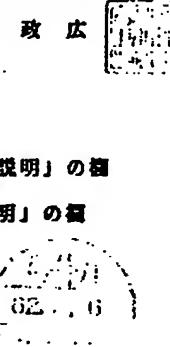
## 7. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

および「図面の簡単な説明」の欄

## 8. 補正の内容 別紙のとおり

I. 明細書の「発明の詳細な説明」の欄および  
 「図面の簡単な説明」の欄の記載を次表に従い  
 訂正する。

頁	行	補正前	補正後
21	5	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
21	9	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
31	8	めっき層の表面組織	めっき層表面の金属組織
31	10	表面部分の断面組織	表面部分断面の金属組織
31	12-13	めっき層の表面組織	表面の金属組織
31	13-14	表面部分の断面組織	表面部分断面の金属組織



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第1区分

【発行日】平成6年(1994)3月1日

【公開番号】特開昭63-232850

【公開日】昭和63年(1988)9月28日

【年通号数】公開特許公報63-2329

【出願番号】特願昭62-115991

【国際特許分類第5版】

B01J 23/86 A 8017-4G

37/02 301 L 7821-4G

#### 手続補正書

平成5年6月10日

特許庁長官 麻生 渡 殿

#### 1. 事件の表示

昭和62年特許願第115991号

#### 2. 発明の名称

触媒コンバータ用基体

#### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸の内三丁目4番1号

名称 (458) 日新製鋼株式会社  
代表者 甲斐 幹

#### 4. 代理人 〒162

住所 東京都新宿区住吉町8-10  
ライオンズマンション市ヶ谷 601号  
電話 (03)3226-0288

氏名 (7613) 井理士 和田 恵治 (印)井理士

#### 5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

#### 6. 補正の内容

別紙のとおり。

#### (別紙)

#### 2. 特許請求の範囲

(1) ステンレス鋼フォイルをフレームとし、該フレームの少なくとも片面に触媒を担持するためのアルミナが被覆されている触媒コンバータ用基体であって、上記ステンレス鋼がCr: 3~25重量% (以下%)、C: 0.08%以下、Ti: 0.05~0.5%、Al: 1%未満、Mn: 0.8%以下、Si: 0.8%以下、残部が鉄および不可避的不純物からなるTi含有ステンレス鋼であり、該ステンレス鋼表面に蒸着めっき又は電気めっきによりAl又めっきを施し、該蒸着めっきと同時の加熱処理により、または該蒸着めっきもしくは該電気めっき後の加熱処理によりAl又めっき層に $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ウイスカを生成させた後に $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をコーティングして上記アルミナ担持体を形成したことを特徴とする触媒コンバータ用基体。

(2) 上記ステンレス鋼のフォイルを用い、該フォイル表面にAl又蒸着めっき又はAl又電気めっきを

施した後にコルゲート加工し、加熱処理して上記ウイスカーを生成させた特許請求の範囲第1項の基体。

(3) 上記ステンレス鋼フォイルの板厚が2.5～9.0  $\mu$ mである特許請求の範囲第1項の基体。

(4) 上記ステンレス鋼の鋼板を用い、該鋼板にA又蒸着めっきまたはA又電気めっきを施した後に、該鋼板を圧延してフォイルとし、コルゲート加工後、加熱処理して上記ウイスカーを生成させた特許請求の範囲第1項の基体。

(5) 上記ステンレス鋼フォイルに施されるめっき層の膜厚および上記ステンレス鋼板にA又蒸着めっき又はA又電気めっきを施して圧延しフォイルにした後のめっき層の膜厚が0.5～8.0  $\mu$ mである特許請求の範囲第2項または第4項の基体。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**